

**Stable aq. emulsion of phenolic plus other antioxidants - made using alkali salt of organic acid as surfactant opt. prepd. in-situ from acid**

**Patent Assignee:** CIBA GEIGY AG; CIBA SC HOLDING AG; CIBA GEIGY CORP

**Inventors:** HOLER M; MOLLET H

#### Patent Family

| Patent Number | Kind | Date     | Application Number | Kind | Date     | Week   | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| EP 439427     | A    | 19910731 | EP 91810030        | A    | 19910115 | 199131 | B    |
| CA 2034718    | A    | 19910725 |                    |      |          | 199140 |      |
| BR 9100296    | A    | 19911022 |                    |      |          | 199147 |      |
| US 5116534    | A    | 19920526 | US 91645377        | A    | 19910118 | 199224 |      |
| JP 5004036    | A    | 19930114 | JP 9124047         | A    | 19910124 | 199307 |      |
| EP 439427     | B1   | 19950830 | EP 91810030        | A    | 19910115 | 199539 |      |
| DE 59106333   | G    | 19951005 | DE 506333          | A    | 19910115 | 199545 |      |
|               |      |          | EP 91810030        | A    | 19910115 |        |      |
| ES 2076501    | T3   | 19951101 | EP 91810030        | A    | 19910115 | 199550 |      |
| KR 162254     | B1   | 19990115 | KR 911142          | A    | 19910123 | 200037 |      |

**Priority Applications (Number Kind Date):** CH 90229 A ( 19900124)

**Cited Patents:** 1. journal ref.; EP 330256; EP 333643; JP 2261839; US 3962123

#### Patent Details

| Patent   | Kind | Language | Page | Main IPC    | Filing Notes              |
|--|------|----------|------|-------------|---------------------------|
| EP 439427  | A    |          |      |             |                           |
| Designated States (Regional): BE DE ES FR GB IT NL |      |          |      |             |                           |
| US 5116534   | A    |          | 11   | B01J-013/00 |                           |
| JP 5004036   | A    |          | 14   | B01J-013/00 |                           |
| EP 439427  | B1   | G        |      | C08K-005/00 |                           |
| Designated States (Regional): BE DE ES FR GB IT NL |      |          |      |             |                           |
| DE 59106333  | G    |          |      | C08K-005/00 | Based on patent EP 439427 |
| ES 2076501   | T3   |          |      | C08K-005/00 | Based on patent EP 439427 |
| KR 162254  | B1   |          |      | C08F-006/00 |                           |

#### Abstract:

EP 439427 A

Aq. storage-stable, non-sedimenting emulsions contg. a specified mixt. of antioxidants are claimed as is also the prepn. of the emulsions by heating and mixing the components with the surfactant opt. being prepd. in situ from its corresp. acid.

Such emulsions comprise (i) 10-40 wt.% of a component contg. one or more phenolic antioxidants of formula (I) together with a thiodipropionic ester antioxidant of formula (II) and/or an org. phosphite antioxidant of formula (II), the wt. ratio (I):(II) and/or (III) pref. being 3:1-1:5; (ii) 0.25-



10 wt.% of a surfactant of formula RCOOY where R = 3-18C alk(en)yl or phenyl-3-18C alkyl (pref. 7-17C alkyl) and Y = alkali metal (pref. Na or K); (iii) 0.25-10 wt.% of an alcohol of formula R'OH where R1 = 4-19C alk(en)yl or phenyl-4-19C alkyl, (pref. 8-18C alkyl); and (iv) water to make up 100 wt.%. R2 = 8-18C alkyl; X1-3 = 6-18C alk(en)yl, 5-7C cycloalkyl, phenyl or 1-18C alkyl-substd. phenyl; R1 = 1-18C alkyl, 5-12C cycloalkyl (opt. substd. by 1-4C alkyl), phenyl or 7-9C aralkyl or, when R4 = H or 1-4C alkyl and R5 = OH, R1 can also be H; R2 = H or as R1; R3 = H or Me.

USE/ADVANTAGE - The emulsions can be used for stabilising a wide range of emulsion-polymerised (co)polymers (e.g. ABS). They are produced using lower energy and lesser amts. of equipment than the emulsions of US3962123. (17pp Dwg.No.0/0)

US 5116534 A

A storage-stable, non-sedimenting emulsion comprises: (a) 10-40 wt.%, based on the emulsion, of antioxidants, at least one of which comprises cpds. (A) of formula (I), where R1 = 1-18C alkyl, 5-12C cycloalkyl, 7-9C phenyl or aralkyl, or if R4 is -H or 1-4C alkyl and R5 is OH, R1 can additionally be -H. R2 = H, 1-18C alkyl, 5-12C cycloalkyl, 1-4C alkyl-substd. 5-12C cycloalkyl, 7-9C phenyl or alkyl gp.; R3 = -H or CH3; and n = 1 or 2; when n = 1, A is (CxH2x)-COOR6 (x = 0-6); R6 = -H, 1-23C alkyl, 5-12C cycloalkyl opt. substd. with 1-4C alkyl gp., R4 = -OH and R5 = -H; when n = 2, A is -CxH2x-C(O)X-((CaH2a)X)b-C(O)(CxH2x)- (where x = 0 to 6; X = O or S; a = 2-6; b = 3-40), R4 = -OH and R5 = -H; (where x when n = 2; A is -S-, -O-, -CH2-S-CH2-, -CH2-N(R7)-CH2- or a 1-20C alkylene radical; R4 = -OH and R5 = =H or R5 = OH and R4 = H or 1-4C alkyl gp., and R1 = additionally -H; R7 = 1-18C alkyl, phenyl opt. substd. with OH of 1-18C alkyl, or a phenyl- or hydroxy phenyl-substd. 1-18C alkyl. At least one antioxidant from the series comprising cpds. (B) of formula (II) and/or of the cpds. (C) of formula (III) are also present, where Ra = 8-18C alkyl; X1, X2, and X3 = independently 6-18C alkyl, 6-18C alkenyl, 5-7C cycloalkyl, phenyl or with 1-18C alkyl substd. phenyl. The emulsion also comprises (b) 0.25-10 wt.% of a surfactant of formula R-COOY, wherein R = 3-18C alkyl, 3-18C alkenyl or phenyl- 3-8C-alkyl and Y = alkali metal; (c) 0.25-10 wt.%, based on emulsion, of an alcohol of the formula R'-OH, wherein R' = 4-19C alkyl, 4-19C alkenyl or phenyl-4-19Calkyl gp.; and (d) water as the remainder to make up to 100 wt.%.

USE/ADVANTAGE - The emulsions are esp. employed for stabilising emulsion-polymerised polymers and copolymers, for example ABS.

Derwent World Patents Index

© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8720809





Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer : **0 439 427 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : 91810030.6

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : C08K 5/00, C09K 15/32

(22) Anmeldetag : 15.01.91

(30) Priorität : 24.01.90 CH 229/90

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
31.07.91 Patentblatt 91/31

(84) Benannte Vertragsstaaten :  
BE DE ES FR GB IT NL

(71) Anmelder : CIBA-GEIGY AG  
Klybeckstrasse 141  
CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder : Mollet, Hans, Dr.  
Mischelistrasse 75  
CH-4153 Reinach (CH)  
Erfinder : Holer, Martin  
Schulstrasse 11  
CH-4312 Magden (CH)

(54) **Wässrige Emulsionen, enthaltend Antioxidantien.**

(57) Lagerstabile, nicht sedimentierende Emulsionen, enthaltend

a) 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, (A) phenolische Antioxidantien und Antioxidantien aus der Reihe der (B) Thiodipropionsäureester oder/und (C) organischen Phosphite,

b) 0,25 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, eines Tensids der Formel R-COOY, wobei R die Bedeutung von Alkyl mit 3 bis 18 C-Atomen oder von Alkenyl mit 3 bis 18 C-Atomen oder von Phenyl-C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl hat und Y die Bedeutung eines Alkalimetalles hat,

c) 0,25 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, eines Alkohols der Formel R'-OH, wobei R' die Bedeutung von Alkyl mit 4 bis 19 C-Atomen oder von Alkenyl mit 4 bis 19 C-Atomen oder von Phenyl-C<sub>4</sub>-C<sub>19</sub>-alkyl hat, und

d) einen Rest, auf 100 Gew.-%, Wasser.

Die Emulsionen werden vor allem zur Stabilisierung von in Emulsion polymerisierten Polymeren und Copolymeren, wie z.B. ABS, eingesetzt.

EP 0 439 427 A1

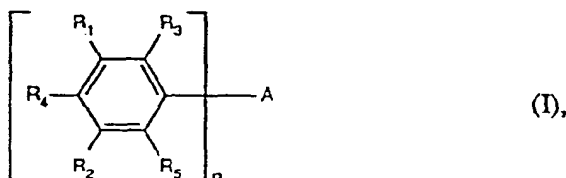
## WÄSSRIGE EMULSIONEN, ENTHALTEND ANTIOXIDANTIEN

Die Erfindung betrifft lagerstabile, nicht sedimentierende Emulsionen, enthaltend Antioxidantien z.B. für die Verwendung zur Stabilisierung von in Emulsion polymerisierten Polymeren und Copolymeren gegen oxidative Einflüsse. Es ist aus der US-Patentschrift 3,962,123 bekannt, lagerstabile Dispersionen, enthaltend phenolische Antioxidantien, herzustellen. Derartige Dispersionen enthalten neben an sich festen phenolischen Antioxidantien Fettsäureseifen oder nichtionische oder anionische oberflächenaktive Mittel und Wasser. Die Herstellung solcher Dispersionen erfolgt durch Mischen der verschiedenen Bestandteile. Das Mischen muss in nachteiliger Weise mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer durchgeführt werden. Das bedeutet, dass ein hoher apparativer Aufwand mit hohem Energieaufwand zur Herstellung der Dispersionen notwendig ist.

Es wurden nun neue lagerstabile Emulsionen enthaltend Antioxidantien gefunden, die auch auf handwerklich einfache Weise und unter schonender Behandlung verfügbarer Energiequellen hergestellt werden können.

Erfindungsgemäss enthalten die Emulsionen

a) 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, Antioxidantien, wobei wenigstens ein phenolisches Antioxidans aus der Reihe der Verbindungen (A) der Formel I



worin

$R_1$  = Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, mit  $C_1$ - $C_4$ -alkylsubstituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 12 Ring-C-Atomen, Phenyl oder Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen bedeutet, oder, wenn  $R_4$  = H oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $R_5$  = -OH,  $R_1$  zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann,

$R_2$  = -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, mit  $C_1$ - $C_4$ -alkylsubstituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 12 Ring-C-Atomen, Phenyl oder Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen bedeutet, und

$R_3$  = -H oder  $CH_3$  bedeutet und

$n$  = 1 oder 2 ist und,

(i) bei  $n = 1$ , A die Bedeutung von  $-(C_xH_{2x})-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OR_6$  hat,

$x$  = 0 bis 6 bedeutet,

$R_6$  die Bedeutung von -H, Alkyl mit 1 bis 23 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen oder mit  $C_1$ - $C_4$ -alkylsubstituiertem Cycloalkyl mit 5 bis 12 Ring-C-Atomen hat, und

$R_4$  die Bedeutung von -OH und  $R_5$  die Bedeutung von -H hat, oder,

(ii) bei  $n = 2$ ,

A die Bedeutung von  $-(C_xH_{2x})-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-X-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-(C_aH_{2a})X-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-(C_xH_{2x})-$  hat,

$x$  = 0 bis 6 bedeutet,

$X$  = Sauerstoff oder Schwefel,

$a$  = 2 bis 6 und

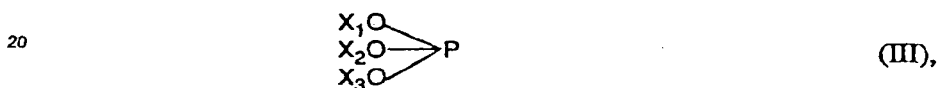
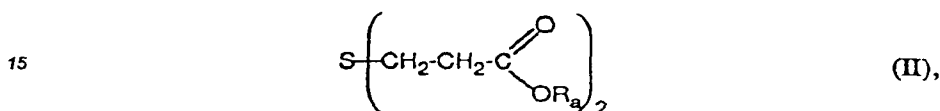
$b$  = 3 bis 40  
bedeuten und

$R_4$  die Bedeutung von -OH und  $R_5$  die Bedeutung von -H hat, oder,

(iii) bei  $n = 2$ ,

A die Bedeutung von -S-, -O-, -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>- oder eines Alkylradikals  
 $\begin{array}{c} | \\ R_7 \end{array}$

- mit 1 bis 20 C-Atomen hat,  
 wobei R<sub>4</sub> -OH und R<sub>5</sub> -H oder R<sub>5</sub> -OH und R<sub>4</sub> -H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten, und R<sub>1</sub> zusätzlich -H bedeutet, und  
 R<sub>7</sub> = Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, unsubstituiertes, hydroxy-substituiertes oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkylsubstituiertes Ph -  
 nyl oder ein phenyl- oder hydroxyphenyl-substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl bedeutet;  
 und wenigstens ein Antioxidans aus der Reihe der Verbindungen (B) der Formel II oder/und der Verbindungen  
 (C) der Formel III



worin R<sub>a</sub> die Bedeutung von Alkyl mit 8 bis 18 C-Atomen hat und X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> gleich oder verschieden sind  
 und C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl bedeu-  
 ten,

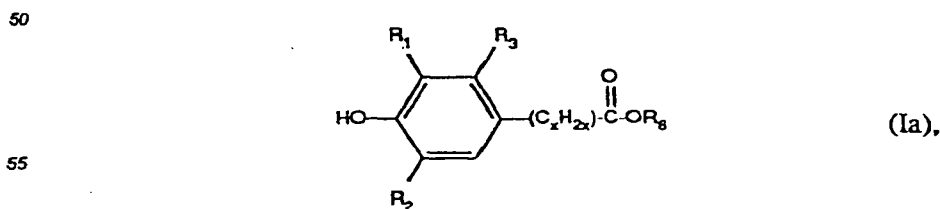
b) 0,25 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, eines Tensids der Formel R-COOY, wobei R die Bedeutung  
 von Alkyl mit 3 bis 18 C-Atomen oder von Alkenyl mit 3 bis 18 C-Atomen oder von Phenyl-C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>-alkyl hat und  
 Y die Bedeutung eines Alkalimetalles hat,

c) 0,25 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, eines Alkohols der Formel R'-OH, wobei R' die Bedeutung  
 von Alkyl mit 4 bis 19 C-Atomen oder von Alkenyl mit 4 bis 19 C-Atomen oder von Phenyl-C<sub>4</sub>-C<sub>19</sub>-alkyl hat, und  
 d) einen Rest, auf 100 Gew.-%, Wasser.

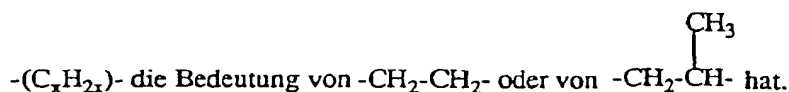
Im Rahmen vorliegender Erfindung liegt auch ein Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen, nicht sedi-  
 mentierenden Emulsion, enthaltend Antioxidantien (A), (B) oder/und (C) sowie Wasser, dadurch gekennzeich-  
 net, dass die Antioxidantien mit einem Tensid der Formel R-COOY, einem Alkohol der Formel R'-OH und  
 Wasser erhitzt und vermischt werden und gegebenenfalls weiteres Wasser zur Einstellung der gewünschten  
 Konzentration zugegeben wird, wobei die allgemeinen Symbole wie oben definiert sind. Bevorzugt wird dieses  
 Verfahren so durchgeführt, dass die Antioxidantien mit einer Säure der Formel R-COOH und einem Alkohol  
 der Formel R'-OH erhitzt und vermischt werden und anschliessend die Zugabe einer wässrigen Lösung wenig-  
 stens eines Alkalimetallhydroxides, eines Alkalimetallbicarbonates oder eines Alkalimetallcarbonates zur  
 Mischung erfolgt, wobei 1-20 Gew.-% des zur Herstellung der Emulsion erforderlichen Wassers als Lösungs-  
 mittel für die genannte Alkalimetallverbindung angewendet werden und die Alkalimetallverbindung in etwa äqui-  
 valenten Mengen, bezogen auf die Säure, eingesetzt wird, und anschliessend das restliche Wasser zur  
 Einstellung der Konzentration der Emulsion zugegeben wird. Vorzugsweise werden dabei die Antioxidantien in  
 flüssiger Form bzw. in durch Erwärmen verflüssigter Form zugegeben.

Die zur Anwendung gelangenden Antioxidantien an sich können flüssig oder fest sein. Insbesondere ist  
 vorliegende Erfindung auf bei Raumtemperatur in fester Form vorliegende Antioxidantien gerichtet.

Zweckmässig als Antioxidantien (A) sind Verbindungen der allgemeinen Formel Ia

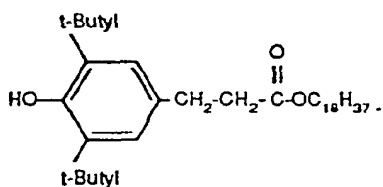


wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_6$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $x$  eine Zahl von 2 oder 3 bedeutet.  
Besonders zweckmässig sind genannte Verbindungen der Formel Ia, worin die Gruppe



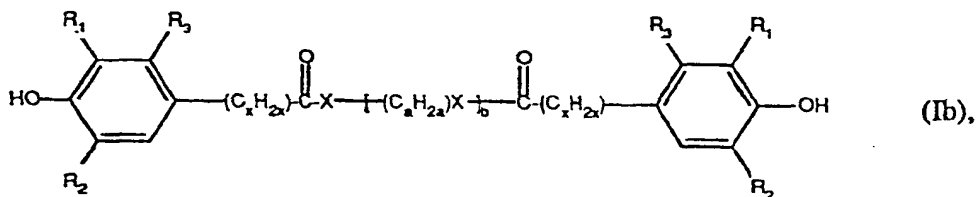
Weiters werden Verbindungen der Formel Ia bevorzugt, in denen  $R_1$  Methyl oder tert.-Butyl,  $R_2$  tert.-Butyl und  $R_3$  Wasserstoff darstellen. Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel Ia in denen  $R_6$  die Bedeutung von  $C_4$ - $C_{18}$ -Alkyl und insbesondere bevorzugt von  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkyl hat, wobei ein  $C_{12}$ - oder ein  $C_{18}$ -Alkylrest für  $R_6$  ganz besonders bevorzugt sind.

Die ganz besonders bevorzugte Verbindung der Formel Ia ist



Die Verbindungen der Formel Ia sind an sich aus der US-PS 3,644,482 bekannt und lassen sich z.B. auf die dort beschriebene Weise herstellen.

Zweckmässig sind auch Verbindungen der Formel Ib



wobei  $X$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  die oben angegebene Bedeutung haben und

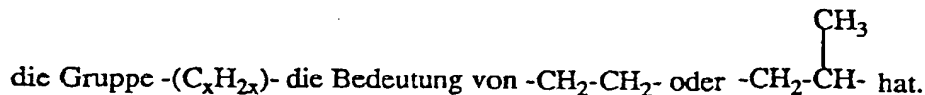
$x = 2$  oder  $3$

$a = 2$  bis  $4$  und

$b = 3$  bis  $28$

bedeuten.

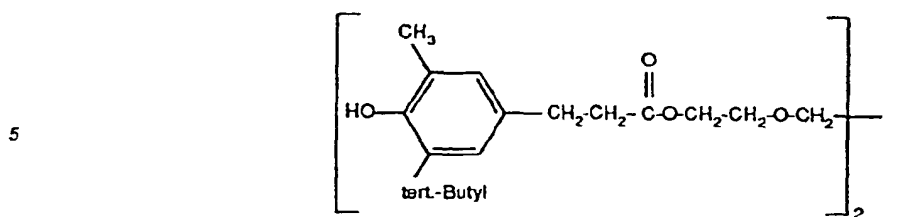
Bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ib in denen  $R_1$  Methyl oder tert.-Butyl,  $R_2$  tert.-Butyl und  $R_3$  H-darstellen. Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel Ib, in denen  $X$  Sauerstoff bedeutet. Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel Ib, in denen



Weiters sind Verbindungen der Formel Ib bevorzugt, in denen  $a$  die Bedeutung von  $2$  hat. Andere Bevorzugungen betreffen Verbindungen der Formel Ib, in denen  $b$  die Bedeutung von  $3$  hat.

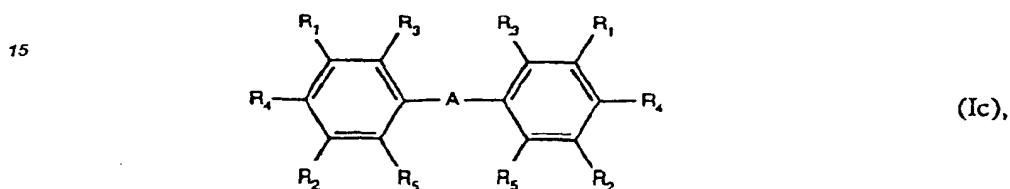
Ganz besonders bevorzugt ist die Verbindung der Formel Ib





10 Die Verbindungen der Formel Ib sind an sich aus der DE-OS 2,133,374 bekannt und lassen sich z.B. nach der dort beschriebenen Weise herstellen.

Eine weitere Gruppe zweckmässiger Verbindungen der Formel I weisen die Formel Ic auf,



wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_5$  die eingangs genannte Bedeutung aufweisen und A die

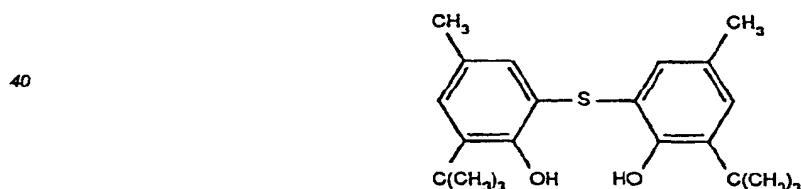
25 Bedeutung von  $-S-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\underset{\text{nC}_3\text{H}_7}{\text{CH}}-$  oder  $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_2-$  hat.

Bevorzugt in Verbindungen der Formel Ic sind für  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander, die Bedeutungen von  $-H$  oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl und besonders bevorzugt von Methyl oder tert.-Butyl.

30 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ic, in denen  $R_1$  tert.-Butyl,  $R_2$  -H,  $R_3$  -H,  $R_4$  -OH und  $R_5$  Methyl sind oder in denen  $R_1$  tert.-Butyl,  $R_2$  Methyl,  $R_3$  -H,  $R_4$  -OH und  $R_5$  -H sind. Andere besondere Bevorzugungen in Verbindungen der Formel Ic sind für  $R_1$  und  $R_2$  die Bedeutung von tert.-Butyl, für  $R_3$  und  $R_5$  -H und für  $R_4$  -OH.

35 Besonders bevorzugt sind auch für  $R_1$  Methyl, für  $R_2$  tert.-Butyl, für  $R_3$  und  $R_4$  -H und für  $R_5$  -OH in Verbindungen der Formel Ic.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verbindung der Formel Ic



Die Verbindungen der Formel Ic sind an sich beispielsweise aus der GB-PS 1,349,669 bekannt.

45 Haben in vorstehenden Angaben  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_7$  die Bedeutung von Alkyl oder wird eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen genannt, so sind beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, 2-Butyl, t-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl, 3-Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl ; 2-Ethylbutyl ; 1-Methylpentyl ; 1,3-Di-methylbutyl ; 1,1,3,3-Tetramethylbutyl ; 1-Methylhexyl ; Isoheptyl ; 1-Methylheptyl ; 1,1,3-Trimethylhexyl oder 1-Methylundecyl zu nennen.  $R_1$  und  $R_2$  stehen insbesondere für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, wobei zumindest einer der beiden Reste bevorzugt tert-Butyl ist.

50  $R_6$  kann die Bedeutung von Alkyl mit 1 bis 23 C-Atomen haben. Beispiele sind obiger Auflistung zu entnehmen, ergänzt durch weitere Beispiele, wie Eicosyl, Henicosyl oder Docosyl.

55 Für  $R_4$  allgemein und für  $R_1$  und  $R_2$  bevorzugt, wird  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl genannt, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, 2-Butyl und t-Butyl. Methyl und t-Butyl sind dabei ganz besonders bevorzugt.

Für  $R_6$  sind Alkylreste mit 4 bis 18 C-Atomen bevorzugt und Alkylreste mit 12 bis 18 C-Atomen ganz besonders bevorzugt, wobei besonderes Interesse am Lauryl- und Stearylrest bestehen.

Bevorzugte Beispiele für  $R_7$  sind Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen, wie sie oben für  $R_1$  und  $R_2$  genannt wurden, die ganz bevorzugten Beispiele sind Methyl und n-Propyl.

5 Bedeutet  $R_1$ ,  $R_2$  oder  $R_6$  eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 12 C-Atomen, können in beispielhafter Aufzählung Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl oder Cyclododecyl genannt werden. Beispiele für  $C_1$ - $C_4$ -alkylsubstituierte Cycloalkylgruppen mit 5 bis 12 Ring-C-Atomen sind 2- oder 4-Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl und t-Butylcyclohexyl.

Bedeutet  $R_1$  oder  $R_2$  Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen, so sind Beispiele dafür Benzyl und Methylbenzyl.

10  $R_7$  kann  $C_1$ - $C_{16}$ -alkylsubstituiertes Phenyl bedeuten, wie beispielsweise Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Isopropylphenyl, t-Butylphenyl, Di-t-butylphenyl oder 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenyl.

Hat A die Bedeutung eines Alkylradikals mit 1 bis 20 C-Atomen, so kann dieses geradkettig oder verzweigt sein; Beispiele dafür sind Methylen, Ethylen, Propylen, Trimethylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiyl, 15 Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen, wobei Methylen bevorzugt ist.

Im Fall  $n = 1$  und  $n = 2$ , wenn  $A = (C_xH_{2x})CO-X-[(C_xH_{2x})X]_b-CO-(C_xH_{2x})-$ , sind  $R_1$

20 und  $R_2$  vorzugsweise unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, wobei mindestens eines von beiden insbesondere t-Butyl ist.  $R_3$  ist bevorzugt -H und X Sauerstoff.  $R_6$  ist insbesondere  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl. Ist A -S-, -O-, -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>N( $R_7$ )CH<sub>2</sub>- oder Alkyl (welches bevorzugt 1-12 C-Atome aufweist), sind  $R_4$  und  $R_5$  verschieden und bedeuten -H oder -OH,  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  sind unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder -H, wobei vorzugsweise  $R_2$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, insbesondere t-Butyl bedeutet.

25 Die beschriebenen Antioxidantien (A) können als Einzelverbindung oder als Gemische untereinander eingesetzt werden.

In Verbindungen (B) der Formel II hat  $R_a$  die Bedeutung von Alkyl mit 8 bis 18 C-Atomen.

30 Beispiele für derartige Alkylgruppen sind n-Octyl; 2-Ethylhexyl, n-Nonyl; 1,1,3,3-Tetramethylpentyl; 3,5,5-Trimethylhexyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl (Lauryl), Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl (Stearyl).

Zweckmässig sind Verbindungen der Formel II, worin  $R_a$  die Bedeutung von Alkyl mit 12 bis 18 C-Atomen hat und bevorzugt ist  $R_a$  ein Alkylrest mit 12, 13 oder 18 C-Atomen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, worin  $R_a$  einen Lauryl- oder Stearylrest darstellt und ein Laurylrest ganz besonders bevorzugt ist.

35 Die genannten Antioxidantien (B) können als Einzelverbindung oder als Gemische untereinander eingesetzt werden.

In den Verbindungen (C) der Formel III weisen mit Alkyl substituierte Phenylgruppen vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen auf. Die Gesamtzahl der C-Atome der Alkylsubstituenten ist vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 4 bis 18. Besonders zu erwähnen sind Verbindungen der Formel III, worin  $X_1$ , 40  $X_2$  und  $X_3$   $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl, Phenyl oder mit 1 oder 2  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylgruppen (insbesondere  $C_4$ - $C_{10}$ -Alkylgruppen) substituiertes Phenyl bedeuten, wobei die genannten Alkylphenylgruppen bevorzugt sind. Besonders zweckmässig sind  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  gleich. Besonders bevorzugt sind  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  mit einer  $C_4$ - $C_{12}$ -Alkylgruppe substituiertes Phenyl, vor allem Octyl- oder Nonylphenyl, vor allem o- oder p-Nonylphenyl.

45 Bedeuten  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$   $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl, so handelt es sich dabei z.B. um n-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl oder Octadecyl. Bevorzugt sind Alkylgruppen mit 8 bis 18 C-Atomen.

Geeignete Phosphite der Formel III sind Trioctyl-, Tridecyl-, Tridodecyl-, Tritetradecyl-, Tristearyl-, Trioctyl-, Triphenyl-, Trikresyl-, Tris-p-nonylphenyl- oder Tricyclohexylphosphit sowie Aryl-Dialkyl- sowie Alkyl-Diaryl-Phosphite, wie z.B. Phenylidodecyl-, (2,4-Di-tert-butylphenyl)-di-dodecylphosphit, (2,6-Di-tert-butylphenyl)-di-dodecylphosphit. Bevorzugt ist Tris-nonylphenylphosphit. Die Nonylgruppe kann z.B. in o- oder p-Stellung 50 stehen bzw. es kann sich um Isomerengemische handeln. Die Verbindungen (C) der Formel III werden meist an Stelle von "Antioxidant n" auch als "Verarbeitungsstabilisatoren" bezeichnet.

Das Mischungsverhältnis von Antioxidantien (A) zu Antioxidantien (B) oder/und (C) kann beispielsweise 3:1 bis 1:5 betragen, zweckmässig ist in Verhältnis von 2:1 bis 1:3, wobei die Verhältnisse die Gewichtsteil ausdrücken.

55 Enthalten die erfindungsgemässen Emulsionen Verbindungen (A), (B) und (C), so beträgt der n Mischungsverhältnis beispielsweise 2 zu 1 bis 3 zu 1 bis 3, insbesondere 1 zu 1 bis 2 zu 1 bis 2, z.B. 1 zu 2 zu 2.

Die Emulsion enthält weiter ein Tensid der Formel R-COOY, das vorzugsweise bei der Herstellung der

Emulsion in situ aus der Carbonsäure R-COOH und einer Verbindung des Alkalimetalls Y, vorzugsweise dessen Hydroxid, Carbonat oder Bicarbonat, gebildet wird.

Beispiele für Tenside sind solche, in denen R die Bedeutung von C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl hat. Derartige Tenside sind z.B. die Alkalimetallsalze der Buttersäure (Butansäure), Isobuttersäure (2-Methylpropansäure), Valeriansäure (Pentansäure), Isovaleriansäure (3-Methylbutansäure), Pivalinsäure (2,2-Dimethylpropansäure), Laurinsäure (Dodecansäure), Myristinsäure (Tetradecansäure), Palmitinsäure (Hexadecansäure) und Stearinsäure (Octadecansäure).

Bevorzugt sind Salze der Säuren mit 8 bis 18, insbesondere 12 bis 18, C-Atomen, wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Besonders bevorzugt sind die Salze der Laurinsäure und die Stearinsäure.

Vorstehend genannte Säuren können auch, zweckmässig endständig, mit einer Phenylgruppe substituiert sein.

Bedeutet R Alkenyl mit 3 bis 18 C-Atomen, das geradkettig oder verzweigt sein kann, so sind damit z.B. die Methacrylsäure (2-Methylpropensäure), Crotonsäure (trans-2-Butensäure), Isocrotonsäure (cis-2-Butensäure), Oelsäure (cis-9-Octadecensäure), Elaidinsäure (trans-9-Octadecensäure), Sorbinsäure (trans,trans-2,4-Hexadiensäure), Linolsäure (cis,cis-9,12-Octadecadiensäure) oder Linolensäure (cis,cis,cis-9,12,15-Octadecatriensäure) anzuführen.

Mischungen der genannten Säuren unter sich oder kommerziell erhältliche Säuregemische, wie sie beispielsweise als Tall-Oel bekannt sind, sind ebenfalls geeignet.

In Verbindungen eines Alkalimetalls, insbesondere im Alkalihydroxid, Alkalibicarbonat und Alkalicarbonat (Symbol Y) kann das Alkalimetall für Li, Na, K, Rb und Cs stehen, wobei Na und K bevorzugt sind und K besonders bevorzugt ist. Auch Mischungen von Alkalihydroxiden, Alkalicarbonaten und Alkalibicarbonaten sind möglich. Zweckmässig sind Alkalihydroxide und Alkalicarbonate, bevorzugt sind Alkalihydroxide und besonders bevorzugt Kaliumhydroxid.

Das Tensid hat die allgemeine Formel R-COOY, wobei R zweckmässig C<sub>7</sub>-C<sub>17</sub>, insbesondere C<sub>11</sub>-C<sub>17</sub>-Alkyl und Y = Na oder K bedeuten.

Die erfindungsgemässe Emulsion enthält auch einen Alkohol oder eine Mischung von Alkoholen der Formel R'-OH, der die Funktion eines Co-Tensides ausübt. Die Bezeichnung R' steht z.B. für eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 4 bis 19 C-Atomen und bevorzugt für eine geradkettige Alkylgruppe mit 4 bis 19 C-Atomen. Beispiele von Alkoholen sind solche, bei denen R' für n-Butyl, Isobutyl, 2-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl, 3-Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl und gegebenenfalls für 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl; 1,1,3,3-Tetramethylbutyl; 1-Methylhexyl; Isoheptyl; 1-Methylheptyl; 1,1,3-Trimethylhexyl oder 1-Methylundecyl steht. Bevorzugte Bedeutungen für R' sind C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylreste und R'-OH steht insbesondere für Lauryl- und Stearylalkohol.

Bedeutet R' Alkenyl mit 4 bis 18 C-Atomen, das geradkettig oder verzweigt sein kann, so ist damit beispielsweise der 2-Methylpropen-, trans-2-Buten-, der cis-9-Octadecen-, trans-9-Octadecen-, der trans,trans-2,4-Hexadien-, der cis,cis-9,12-Octadecadien- oder der cis,cis,cis-9,12,15-Octadecatrienrest in Betracht zu ziehen.

Weitere Beispiele für Alkohole der Formel R'-OH sind: 1-Dodecanol; 1-Tridecanol; 1-Tetradecanol; 1-Pentadecanol; 1-Hexadecanol; 1-Heptadecanol; 1-Octadecanol; 2-Methyl-1-undecanol; 2-Propyl-1-nonanol; 2-Butyl-1-octanol; 2-Methyl-1-tridecanol; 2-Ethyl-1-dodecanol; 2-Propyl-1-undecanol; 2-Butyl-1-decanol; 2-Pentyl-1-nonanol; 2-Hexyl-1-octanol; 2-Methyl-1-pentadecanol; 2-Ethyl-1-tetradecanol; 2-Propyl-1-tridecanol; 2-Butyl-1-dodecanol; 2-Pentyl-1-undecanol; 2-Hexyl-1-decanol; 2-Heptyl-1-decanol; 2-Hexyl-1-nonanol; 2-Octyl-1-octanol; 2-Methyl-1-heptadecanol; 2-Ethyl-1-hexadecanol; 2-Propyl-1-pentadecanol; 2-Butyl-1-tetradecanol; 1-Pentyl-1-tridecanol; 2-Hexyl-1-dodecanol; 2-Octyl-1-decanol; 2-Nonyl-1-nonanol; 2-Dodecanol; 3-Dodecanol; 4-Dodecanol; 5-Dodecanol; 6-Dodecanol; 2-Tetradecanol; 3-Tetradecanol; 4-Tetradecanol; 5-Tetradecanol; 6-Tetradecanol; 7-Tetradecanol; 2-Hexadecanol; 3-Hexadecanol; 4-Hexadecanol; 5-Hexadecanol; 6-Hexadecanol; 7-Hexadecanol; 8-Hexadecanol; 2-Octadecanol; 3-Octadecanol; 4-Octadecanol; 5-Octadecanol; 6-Octadecanol; 7-Octadecanol; 8-Octadecanol; 9-Octadecanol; 9-Octadecanol-1; 2,4,6-Trimethyl-1-heptanol; 2,4,6-Tetramethyl-1-nonanol; 3,5,5-Trimethyl-1-hexanol; 3,5,5,7,7-Pentamethyl-1-octanol; 3-Butyl-1-nonanol; 3-Butyl-1-undecanol; 3-Hexyl-1-undecanol; 3-Hexyl-1-tridecanol; 3-Octyl-1-tridecanol; 2-Methyl-2-undecanol; 3-Methyl-3-undecanol; 4-Methyl-4-undecanol; 2-Methyl-2-tridecanol; 3-Methyl-3-tridecanol; 4-Methyl-3-tridecanol; 4-Methyl-4-tridecanol; 3-Ethyl-3-decanol; 3-Ethyl-3-dodecanol; 2,4,6,8-Tetramethyl-2-nonanol; 2-Methyl-3-undecanol; 2-Methyl-4-undecanol; 4-Methyl-2-undecanol; 5-Methyl-2-undecanol; 4-Ethyl-2-decanol; 4-Ethyl-3-decanol; 1-Hexyn-3-ol und Oleylalkohol.

Bevorzugt werden die erfindungsgemässen Emulsionen auf einen leicht alkalischen pH-Wert eingestellt, zum Beispiel auf einen solchen von 7-9, insbesondere 7,5-9, bevorzugt 8-9, z.B. 8,2-8,8. Dies kann mit einer

beliebigen Base bewerkstelligt werden, z.B. mit NaOH, KOH, Na- oder K-Carbonaten oder Hydrogencarbonaten, mit Ammoniak oder organischen Aminen, insbesondere mit Mono-, Di- oder insbesondere Triethanolamin.

Die erfindungsgemässen Emulsionen können weitere Antioxidantien ausser den Verbindungen der Reihe (A), (B) oder/und (C) enthalten.

5 Ganz besonders bevorzugt sind Emulsionen enthaltend wenigstens eine der als zweckmässig oder bevorzugt genannten Verbindungen der Reihe (A), z.B. der Formel Ib, wie vorstehend beschrieben, und dabei insbesondere Triethylenglykol-bis-3(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionat, wenigstens eine der als zweckmässig oder bevorzugt genannten Verbindungen der Reihe (B) mit der Formel II, wie vorbeschrieben, wobei R<sub>a</sub> besonders bevorzugt für einen Lauryl- oder Stearylrest steht, oder/und wenigstens ein Phosphit der  
10 vorstehend genannten Reihe, wobei Tris-(nonylphenyl)-phosphit besonders bevorzugt ist.

Das eingangs beschriebene Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Emulsion wird zweckmässig derart ausgeführt, dass man die Mischung von Antioxidantien enthaltend Verbindungen (A) und (B) aus obiger Beschreibung, die Säure RCOOH und den Alkohol erhitzt und miteinander vermischt oder, sofern es sich um bei Raumtemperatur feste Stoffe handelt, durch Temperaturerhöhung zusammenschmilzt und miteinander mischt. Falls notwendig wird die Schmelze oder Mischung auf unter 100°C gekühlt, und anschliessend  
15 wird beispielsweise eine wässrige Lösung einer Alkalimetallverbindung aus der Reihe von Alkalihydroxiden, Alkalibicarbonaten oder Alkalicarbonaten zugegeben, wobei die Konzentration der Alkaliverbindung beispielsweise 1 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 3-50 Gew.-%, beträgt. Typische Arbeitsweisen sind derart, dass zur Schmelze beispielsweise erst 1 bis 10 Gew.-% des Wassers und anschliessend die Alkaliverbindung in rund  
20 50 Gew.-%-iger Lösung zugegeben werden oder dass zur Schmelze erst die Alkaliverbindung in rund 50 Gew.-%-iger Lösung und anschliessend 1 bis 10 Gew.-% des Wassers zugegeben werden oder dass die Alkaliverbindung, in 5 bis 15 Gew.-% des Wassers gelöst, zugegeben wird. Die Temperatur wird während der Zugabe der Lösung der Alkaliverbindung z.B. bei 60-100°C gehalten werden, weshalb auch die Lösung der Alkaliverbindung in erwärmtem Zustand zur Schmelze oder Mischung gegeben wird. Zum vollständigen und homogenen  
25 Mischen der Einzelkomponenten wird zweckmässig gerührt. Dazu können an sich bekannte Rührgefässe und Rührvorrichtungen, die sich zweckmässig beheizen lassen, verwendet werden. Zweckmässig sind beispielsweise Ankerührer. Die Menge der Alkaliverbindung richtet sich nach der Menge der Säure und lässt sich auf einfache Weise berechnen, indem auf ein Äquivalent Säure zweckmässig ungefähr ein Äquivalent Alkaliverbindung angewendet wird. Abweichungen vom stöchiometrischen Bedarf um etwa  $\pm 5\%$  beeinflussen die  
30 Emulgierwirkung nicht. Die Temperatur, die eingehalten werden muss, liegt üblicherweise zwischen 60°C und 100°C, bevorzugt zwischen 70°C und 90°C. Je nach gewählter Arbeitsweise, wie oben beschrieben, wird die wässrige Lösung der Alkaliverbindung und gegebenenfalls die Teilmenge Wasser langsam zulaufen gelassen. Es bildet sich in der Regel eine Wasser-in-Oel-Emulsion. Die Emulsion weist zweckmässig eine hochviskose bis pastöse Form auf. Durch das Rühren werden hohe Scherkräfte erzeugt, die ihrerseits zu feinstteiligen Emulsionen führen. In diesem Verfahrensstadium kann es angezeigt sein, die Rührintensität zu vermindern und die Temperatur gegen Raumtemperatur absinken zu lassen. An dieser Stelle können auch allfällige weitere Antio-  
35 oxidantien, zugesetzt werden. In diese Emulsion wird weiteres Wasser bis zum Erreichen der gewünschten Antioxidans-Konzentration zugegeben, wobei diese zur angestrebten Oel-in-Wasser-Emulsion invertiert. Wie vorstehend erwähnt, soll während des ganzen Emulgierprozesses gerührt werden, wobei es vollständig genügend ist, mit einem einfachen Rührer langsam und mit nur schwacher mechanischer Krafteinwirkung zu rühren, um die Phasen gut zu durchmischen. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass u.a. keine Schaumbildung auftritt. Eventuell doch auftretender Schaum kann z.B. mit Citronensäure (conc. 5 Gew.-% in Wasser) reduziert werden. Als Alkaliverbindung können die genannten Alkalihydroxide, Alkalibarbonate und Alkalicarbonat genannt werden, wobei Alkalihydroxide bevorzugt und Kaliumhydroxid besonders bevorzugt sind.

45 Das erfindungsgemässe Verfahren hat den Vorteil, zu stabilen Antioxidans-Emulsionen zu führen. So neigt beispielsweise Dilaurylthiodipropionat beim Versuch des Emulgierens, insbesondere im Gemisch mit phenolischen Antioxidantien, zur Koagulation und es tritt eine starke Kristallisation und Flockung von amorphen Teilchen auf.

Nach vorliegender Erfindung werden diese Nachteile überwunden und es entstehen gut fliessende stabil  
50 Emulsionen.

Nach dem Abkühlen wird eine Oel-in-Wasser-Emulsion mit einer mittleren Tröpfchengrösse von in der Regel ca. 1-10 µm Durchmesser erhalten.

Die Emulsion enthält 10 bis 40 Gew.-%, zweckmässig 20 bis 30 Gew.-%, Antioxidantien (A), (B) oder/und (C), 0,5 bis 20 Gew.-% der Mischung von Tensid der Formel R-COOY und des Alkohols der Formel R'-OH. Das Gewichtsverhältnis von Tensid R-COOY zu Alkohol ist zweckmässig zwischen 2:1 und 1:4. Bevorzugt ist das Verhältnis Säure R-COOH zu Alkohol R'-OH mindestens 1:1, z.B. zwischen 1:1 und 1:4, insbesondere 1:1 bis 1:3, z.B. 1:1 bis 1:2.

Der Wasseranteil insgesamt in der Emulsion kann von 40 bis knapp 89,5 Gew.-% betragen. Zweckmässig

ist ein Wasseranteil von 60 bis 75 Gew.-%. Es liegt im handwerklichen Können, die für die oben genannte Lösung des Alkalisalzes erforderliche Menge an Wasser zu errechnen und zur Herstellung der Lösung der Alkaliverbindung dem Gesamtanteil des Wassers zu entnehmen. Das verbleibende Wasser stellt dann den Rest auf 100 Gew.-% der Emulsion dar und wird im Herstellungsverfahren der Emulsion zuletzt zugefügt, wie vorstehend beschrieben. Eine derartige Emulsion kann direkt weiterverwendet werden oder kann ein Konzentrat darstellen, das entsprechend seines Verwendungszweckes weiter verdünnt werden kann.

Besonders bevorzugt sind Emulsionen nach der Erfindung, enthaltend

a) 20 bis 30 Gew.-% Antioxidantien

b) 0,8-3,5 Gew.-% eines Tensids der Formel  $R-COOY$ , wobei R und Y obengenannte Bedeutungen haben

c) 0,8-7 Gew.-% eines Alkohols der Formel  $R'OH$ , wobei R' die obengenannte Bedeutung hat, und

d) 59,5-78,4 Gew.-% Wasser.

Vorliegende Erfindung umfasst auch die Verwendung der erfindungsgemässen und/oder erfindungsgemäss hergestellten Emulsionen zur Stabilisierung von vorzugsweise in Emulsion polymerisierten Polymeren und Copolymeren. Die erfindungsgemässen Emulsionen können in den Herstellungsverfahren nachfolgend aufgezählter Polymere und Copolymere verwendet werden, insoweit es sich bei diesen Herstellungsverfahren um Emulsionspolymerisations- oder -copolymerisationsverfahren handelt, die nach einem in Wasser emulgierbaren Antioxidans verlangen oder während deren Durchführung mit einem Antioxidans versetzt werden können.

Beispielhaft sind aufgezählt:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Polymethylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE).

2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z.B. LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere.

3a. Kohlenwasserstoffharze (z.B.  $C_5-C_9$ ) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze).

4. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-( $\alpha$ -methylstyrol).

5. Copolymere von Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

6. Pfropfcopolymere von Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymeren, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 5) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

7. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chloresulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid,

Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid ; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

8. Polymere, die sich von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, Polyacryamide und Polyacrylnitrile.

5 9. Copolymere der unter 8) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.

10 10. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin ; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.

11. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.

15 12. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten ; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

13. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

14. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

20 15. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure ; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid, Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomen oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren ; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide ; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

30 16. Polyhamstoffe, Polyimide, Polyamid-imide und Polybenzimidazole.

17. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten ; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

35 18. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

19. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

20. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.

21. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.

40 22. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.

23. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.

45 24. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

25. Vernetzte Epoxidharze, die sich von Polyepoxiden ableiten, z.B. von Bis-glycidylethern oder von cycloaliphatischen Diepoxiden.

50 26. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose ; sowie Kolophoniumharze und Derivate.

55 27. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylat, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.

28. Natürlich und synthetische organische Stoffe, die reine monomere Verbindungen oder Mischungen von solchen darstellen, beispielsweise Mineralöle, tierische oder pflanzliche Fette, Öle und Wachse, oder Öle, Wachse und Fette auf Basis synthetischer Ester (z.B. Phthalate, Adipate, Phosphate oder Trimellitate),

sowie Abmischungen synthetischer Ester mit Mineralölen in beliebigen Gewichtsverhältnissen, wie sie z.B. als Spinnpräparationen Anwendung finden, sowie deren wässrige Emulsionen.

29. Wässrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z.B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

5 Bevorzugt werden die erfindungsgemässen Emulsionen zur Stabilisierung von in Emulsion polymerisierten Polymeren und Copolymeren, wie ABS, MBS, SB- und SBR-Latices angewendet, wobei die Stabilisierung von in Emulsion polymerisierten Polymeren des ABS besonders bevorzugt sind.

In der Regel wird die Menge der erfindungsgemässen Emulsion so gewählt, dass im Endprodukt, dem Polymerisat oder Copolymerisat das Antioxidans in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, zweckmässig 0,01 bis 5 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% vorliegt.

10 Zu den Emulsionspolymerisationsreaktionen werden die erfindungsgemässen Emulsionen in den an sich üblichen Mengen zugegeben. Beispielsweise kann das Verhältnis so gewählt werden, dass, bezogen auf das Emulsionspolymerisationssystem, 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-% Antioxidans, im System vorhanden sind.

15 Die erfindungsgemässen Emulsionen können dem Polymerisationssystem und insbesondere dem Emulsionspolymerisationssystem vor der Reaktion, zu Beginn oder in fortgeschrittenem Polymerisationsstadium, in der Regel jedoch vor einer Koagulation der sich bildenden Polymeren zugegeben werden. Es ist ferner möglich, die erfindungsgemässen Emulsionen zu einem polymeren Latex zu geben und die Zusammensetzung in wasserdispersierter Form zu halten, bis der Latex in seine endgültige Form, wie beispielsweise als Film, Faser oder Beschichtung, gebracht wird.

20 Die nachfolgenden Beispiele illustrieren die Erfindung weiter. Alle Angaben in Prozenten und Teilen beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Beispiel 1 : 100 g eines Gemisches aus 33,3 g Triethylenglykol-bis-3-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionat und 66,7 g Dilauryl ester der  $\beta,\beta'$ -Thiodipropionsäure werden mit 5,0 g Stearinsäure und 5,0 g Stearylalkohol bei 95°C zusammengeschmolzen. Die Schmelze wird unter Rühren mit einem Ankerrührer bei 175-200 Upm auf 80-82°C gekühlt, und 0,98 g KOH als 50%-ige Lösung (1,23 ml) zugegeben, und 13 ml deionisiertes Wasser in ca. 5 min zugegeben. Dabei bildet sich nach 5-15 min unter ständigem Rühren eine cremige, hochviskose, jedoch noch gut rührbare Paste. Anschliessend werden bei reduzierter Rührgeschwindigkeit (125-150 Upm) 375 ml kaltes deionisiertes Wasser im Verlaufe von etwa 1/4 Stunde zur viskosen Phase zugegeben. Die Temperatur lässt man absinken. Es resultiert eine relativ dünnflüssige Emulsion mit wenig Schaum. Man lässt unter abgeschwächtem Rühren auf 20-25°C abkühlen. Die erhaltene cremige, gut fliessende Emulsion des Typs Oel-in-Wasser hat eine Verteilung der Tröpfchengrössen zwischen 1-10  $\mu\text{m}$ , und ein pH von 8,5. Sie ist bei Raumtemperatur stabil.

35 Beispiel 2 : 25 g Triethylenglykol-bis-3-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionat und 75 g Dilauryl ester von  $\beta,\beta'$ -Thiodipropionsäure werden mit 5,0 g Stearinsäure und 5,0 g Stearylalkohol bei 95°C zusammengeschmolzen. Diese Schmelze wird unter Rühren mit einem Ankerrührer bei etwa 200 Upm auf 80-82°C abgekühlt. Dann gibt man 25 ml deionisiertes Wasser und 1,23 ml einer 50%-igen KOH-Lösung (0,98 g KOH) hinzu. Nach 5-15 min bildet sich eine cremige, hochviskose, aber noch gut rührbare Paste. Man verfährt weiter wie in Beispiel 1.

40 Beispiel 3 : In einem Rührgefäss, das mit einem Ankerrührer ausgerüstet ist, werden 33,3 g Triethylenglykol-bis-3-(3-tert.-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionat und 66,7 g Dilauryl ester der  $\beta,\beta'$ -Thiodipropionsäure, 7,5 g Stearinsäure und 7,5 g Stearylalkohol vorgelegt und bei 95°C zusammengeschmolzen. Zu dieser Schmelze werden nach dem Abkühlen auf ca. 85°C unter Rühren 2,94 g wässrige Kaliumhydroxid-Lösung (50 Gew.-%) zugegeben. Anschliessend lässt man bei 85°C innerhalb ca. 5 Minuten 16 ml deionisiertes Wasser zutropfen. Nach 5 bis 15 Minuten entsteht eine viskose, gut rührbare Paste, zu der innerhalb 5 bis 15 Minuten bei 85°C und bei reduzierter Rührerdrehzahl 66,7 g Trisnonylphenylphosphit zugesetzt werden. Zur entstandenen dünnflüssigen Emulsion lässt man innerhalb ca. 15 Minuten 633 g deionisiertes Wasser in Raumtemperatur zufließen. Die Innentemperatur im Kolben lässt man gleichzeitig absinken. Diese beträgt am Ende der Wasserzugabe ca. 45°C. Unter leichtem Rühren wird auf Raumtemperatur gekühlt, wobei eine dünnflüssige Oel-in-Wasser-Emulsion mit einem Antioxidantien-Gehalt von 20 % und einem pH von ca. 7 mit einer Tröpfchengrösse von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  entsteht.

Beispiel 4 : Beispiel 3 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass anstelle von 66,7 g des Dilauryl esters der  $\beta,\beta'$ -Thiodipropionsäure die gleiche Menge des Stearyl esters der  $\beta,\beta'$ -Thiodipropionsäure eingesetzt wird. Es entsteht eine dünnflüssige Oel-in-Wasser-Emulsion, die mit der vorbeschriebenen Emulsion gleichwertig ist.

55 Beispiel 5 : In einem 750 ml Planschiffkolben, versehen mit Ankerrührwerk, Tropftrichter, Thermometer und Heizbad, werden 75 g Triethylenglykol-bis-3-(3-tert.-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionat, 7,5 g Stearinsäure und 7,5 g Stearylalkohol vorgelegt. Die Mischung wird auf 90-95°C erhitzt, wobei eine klare Schmelze entsteht. Danach wird die Schmelze mit dem Ankerrührer (150-155 Upm) bei 80-82°C gerührt, 2,96 g 50%ige

KOH-Lösung und innerhalb von 5-10 Minuten 15 ml deionisiertes Wasser zugetropft. Nach beendeter Wasserzugabe bildet sich unter Rühren eine cremige, noch gut rührbare Paste. Nach weiterem 10 minütigem Rühren werden bei 80-82°C innerhalb 10 Minuten 50 g Trinonylphenylphosphit (@Irgafos TNPP) zudosiert und die Mischung bei dieser Temperatur weitere 10 Minuten gerührt. Anschliessend werden nach Entfernung des Heizbades innerhalb 30 Minuten 337 ml Wasser zudosiert. Nach Abkühlen auf 20-30°C wird durch Zugabe von 5 g Triethanolamin der pH-Wert auf 8,5 eingestellt. Endvolumen : ca. 600 ml in Form einer gut fliessenden, leicht schaumigen Oel-in-Wasser-Emulsion. Sie ist bei Raumtemperatur stabil. Allenfalls nach längerer Zeit auftretende Ausfällungen können durch Erhitzen auf 80-82°C problemlos wieder vollständig emulgiert werden.

Die Tropfengrösse in der Emulsion beträgt 1-3 µm, die Dichte ist 0,85 g/ml bei 25°C. Das disperse System weist ein pseudoplastisches Fliessverhalten auf. Die Viskosität nimmt mit der Schergeschwindigkeit stark ab und beträgt bei  $D=10s^{-1}$  1600 mPa·s (25°C).

**Beispiel 6 :** In einem Glasreaktor mit Ankerührwerk, Tropftrichter, Thermometer und Heizbad werden 80 g Triethylenglykol-bis-(3-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat, 160 g Distearylester der  $\beta,\beta'$ -Thiodipropionsäure (Distearylthiodipropionat), 20 g Stearinsäure und 20 g Stearylalkohol vorgelegt und bei 90-95°C geschmolzen. Unter Rühren bei 150-155 Upm tropft man bei 80-82°C während 5-10 Minuten 7,88 g (5,3 ml) 50%ige KOH-Lösung ein. Dann werden 41 ml deionisiertes Wasser innerhalb 5-10 Minuten zugesetzt, wobei die Temperatur auf mindestens 80°C gehalten wird. Nach weiterem 20-minütigem Rühren werden 160 g Trinonylphenylphosphit innerhalb 10 Minuten zugegeben. Nach 10-minütigem Rühren werden 1481 ml deionisiertes Wasser innerhalb 30 Minuten zugegeben, wobei die Temperatur auf 45°C fällt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Reduktion der Rührgeschwindigkeit werden 30 g Triethanolamin zugegeben, um den pH-Wert auf 8,5-8,8 einzustellen. Man erhält so eine bei Raumtemperatur stabile, weisse, gut fliessende Oel-in-Wasser-Emulsion mit einer Dichte von 1 g/ml (25°C) und einer Viskosität von 9,5 mPa·s ( $D=10s^{-1}$ ) bei 25°C. Teilchengrösse : 1-3 Mikron.

**Beispiel 7 :** Zu einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten ABS-Latex mit einem Trockengehalt von 32 % werden bei einer Temperatur von 50°C unter Rühren so viel der Emulsion gemäss Beispiel 1 zugegeben, dass der Latex 0,7 Gew.-% Antioxidantien (A+B) enthält.

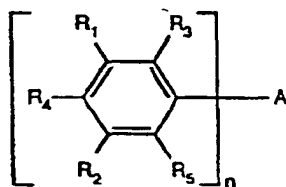
100 g dieses Latex werden unter starkem Rühren zu 150 g Wasser, das 1,5 %  $H_2SO_4$ , bezogen auf das Trockengewicht des ABS, enthält, bei 60°C zugegeben, um den Latex zu koagulieren. Es wird auf 90°C erhitzt, während 2 min. bei dieser Temperatur gehalten und dann abfiltriert. Der Filtrückstand wird mit deionisiertem Wasser ausgewaschen und unter einem Vakuum von 150 mm Hg während 6 Stunden bei 60°C getrocknet. Zur Bestimmung der Schutzwirkung des Antioxidans bei der Trocknung des Latex werden 5 mg des trockenen, aus dem Latex erhaltenen Pulvers in einen Probenhalter aus Aluminium eingewogen, und dieser in ein Differential-Thermoanalysegerät gegeben. Die Probe wird in Luft auf 180°C im DTA-Gerät erhitzt, und die Zeit bis zum Eintritt der Zersetzung gemessen, welche sich in einem Maximum der exothermalen Reaktion bemerkbar macht. Diese Zeit beträgt 125 Minuten.

**Beispiel 8 :** Beispiel 7 wird wiederholt, wobei jedoch dem Latex an Stelle der Emulsion gemäss Beispiel 1 so viel der Emulsion gemäss Beispiel 6 zugesetzt wird, dass der Latex 0,7 Gew.-% Antioxidantien (A+B+C) enthält. Die bis zum Eintritt der Zersetzung gemessene Zeit beträgt 109 Minuten.

## Patentansprüche

### 1. Lagerstabile, nicht sedimentierende Emulsionen, enthaltend

- a) 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, Antioxidantien, wobei wenigstens ein Antioxidans aus der Reihe der Verbindungen (A) der Formel I



worin

$R_1$  = Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, mit  $C_1$ - $C_4$ -alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 12 Ring-C-Atomen, Phenyl oder Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen bedeutet, oder, wenn  $R_4$  = -H oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $R_5$  = -OH,  $R_1$  zusätzlich -H bedeuten kann,



$R_2 = -H$ , Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, mit  $C_1$ - $C_4$ -alkylsubstituiert s Cycloalkyl mit 5 bis 12 Ring-C-Atomen, Phenyl oder Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen bedeutet, und  
 $R_3 = -H$  oder  $CH_3$  bedeutet und  
 $n = 1$  oder 2 ist und,

(i) bei  $n = 1$ , A die Bedeutung von  $-(C_xH_{2x})-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR_6$  hat,

$x = 0$  bis 6 bedeutet,

$R_6$  die Bedeutung von  $-H$ , Alkyl mit 1 bis 23 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen oder mit  $C_1$ - $C_4$ -alkylsubstituiertem Cycloalkyl mit 5 bis 12 Ring-C-Atomen hat, und

$R_4$  die Bedeutung von  $-OH$  und  $R_5$  die Bedeutung von  $-H$  hat, oder,

(ii) bei  $n = 2$ ,

A die Bedeutung von  $-(C_xH_{2x})-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-X-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-(C_aH_{2a})X-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-(C_xH_{2x})-$  hat,

$x = 0$  bis 6 bedeutet,

$X =$  Sauerstoff oder Schwefel,

$a = 2$  bis 6 und

$b = 3$  bis 40

bedeuten und

$R_4$  die Bedeutung von  $-OH$  und  $R_5$  die Bedeutung von  $-H$  hat, oder,

(iii) bei  $n = 2$ ,

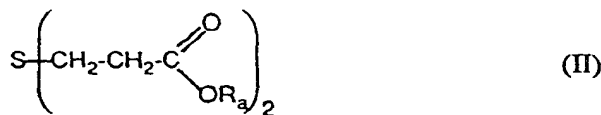
A die Bedeutung von  $-S-$ ,  $-O-$ ,  $-CH_2-S-CH_2-$ ,  $-CH_2-\underset{\underset{R_7}{|}}{N}-CH_2-$  oder eines Alkylradikals

mit 1 bis 20 C-Atomen hat,

wobei  $R_4 -OH$  und  $R_5 -H$  oder  $R_5 -OH$  und  $R_4 -H$  oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten, und  $R_1$  zusätzlich  $-H$  bedeutet, und

$R_7 =$  Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, unsubstituiertes, hydroxy-substituiertes oder  $C_1$ - $C_{18}$ -alkylsubstituiertes Phenyl oder ein phenyl- oder hydroxyphenyl-substituiertes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl bedeutet;

und wenigstens ein Antioxidans aus der Reihe der Verbindungen (B) der Formel II oder/und der Verbindungen (C) der Formel III



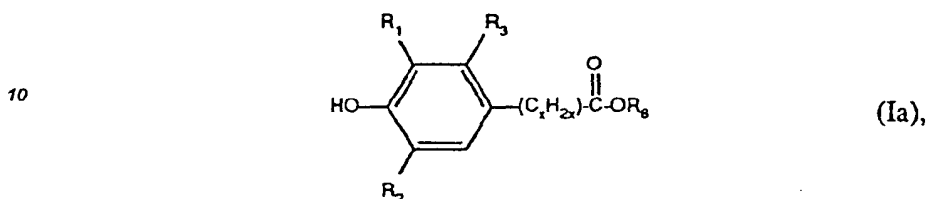
worin  $R_a$  die Bedeutung von Alkyl mit 8 bis 18 C-Atomen hat und  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  gleich oder verschieden sind und  $C_6$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{18}$ -Alkenyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Phenyl oder mit  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten,

b) 0,25 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, eines Tensides der Formel  $R-COOY$ , wobei R die Bedeutung von Alkyl mit 3 bis 18 C-Atomen oder von Alkenyl mit 3 bis 18 C-Atomen oder von Phenyl- $C_3$ - $C_{18}$ -alkyl hat und Y die Bedeutung eines Alkalimetalles hat,

c) 0,25 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, eines Alkohols der Formel  $R'-OH$ , wobei R' die Bedeu-

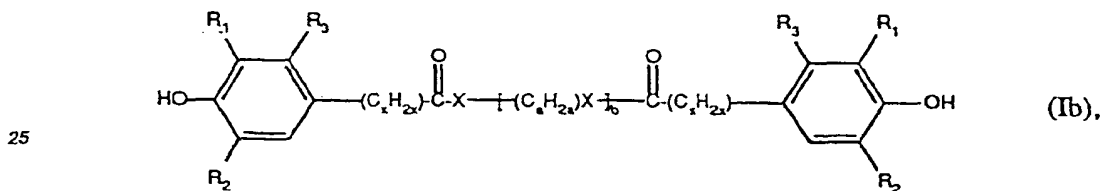
tion von Alkyl mit 4 bis 19 C-Atomen oder von Alkenyl mit 4 bis 19 C-Atomen oder von Phenyl-C<sub>4</sub>-C<sub>19</sub>-alkyl hat, und  
d) einen Rest, auf 100 Gew.-%, Wasser.

- 5 2. Emulsionen nach Anspruch 1, enthaltend als Antioxidans (A) Verbindungen der Formel Ia



15 wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>8</sub> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und x eine Zahl von 2 oder 3 bedeutet.

- 20 3. Emulsionen nach Anspruch 1, enthaltend als Antioxidans (A) Verbindungen der Formel Ib



30 wobei X, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und  
x = 2 oder 3  
a = 2 bis 4 und  
b = 3 bis 28  
bedeuten.

- 35 4. Emulsionen nach Anspruch 3, enthaltend Verbindungen der Formel Ib, worin R<sub>1</sub> Methyl oder tert.-Butyl, R<sub>2</sub> tert.-Butyl und R<sub>3</sub> H- darstellen.

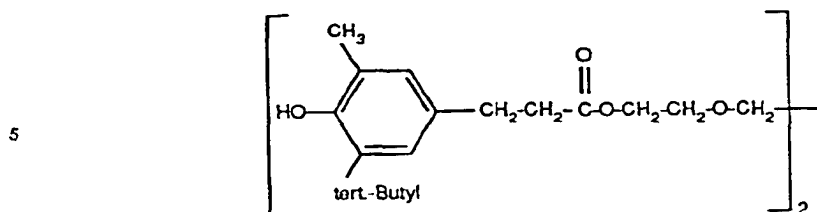
5. Emulsionen nach Anspruch 3, enthaltend Verbindungen der Formel Ib, worin X Sauerstoff bedeutet.

- 40 6. Emulsionen nach Anspruch 3, enthaltend Verbindungen der Formel Ib, worin die

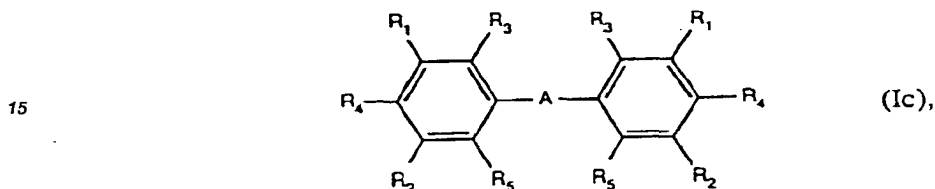
45 Gruppe  $-(C_xH_{2x})-$  die Bedeutung von  $-CH_2-CH_2-$  oder  $-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-$  hat.

7. Emulsionen nach Anspruch 3, enthaltend Verbindungen der Formel Ib, worin a die Bedeutung von 2 und b die Bedeutung von 3 hat.

- 50 8. Emulsionen nach Anspruch 3, enthaltend eine Verbindung der Formel



- 10 9. Emulsionen nach Anspruch 1, enthaltend als Antioxidans (A) Verbindungen der Formel Ic



- 20 wobei  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_5$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung aufweisen und

A die Bedeutung von  $-\text{S}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}-$  oder  $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$  hat.

$\text{nC}_3\text{H}_7$                        $\text{CH}_3$

- 25 10. Emulsionen nach Anspruch 1, die als Antioxidantien Verbindungen der Formel I und II enthalten.
- 30 11. Emulsionen nach Anspruch 1, enthaltend als Antioxidans (C) Verbindungen der Formel III, worin  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$  und  $\text{X}_3$   $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl, Phenyl oder mit 1 oder 2  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppen substituiertes Phenyl bedeuten.
12. Emulsionen nach Anspruch 1, enthaltend Verbindungen der Formel I sowie Verbindungen der Formel II oder/und III in einem Gewichtsverhältnis von 3 : 1 bis 1 : 5.
- 35 13. Emulsionen nach Anspruch 1, enthaltend ein Tensid der Formel  $\text{R}-\text{COOY}$ , wobei R Alkyl mit 7 bis 17 C-Atomen und Y Na oder K bedeuten.
14. Emulsionen nach Anspruch 1, worin das Tensid  $\text{R}-\text{COOY}$  in situ, d.h. in der Emulsion, aus einer Säure der Formel  $\text{R}-\text{COOH}$  und einem Alkalimetallhydroxid, -carbonat oder -bicarbonat gebildet wird.
- 40 15. Emulsionen nach Anspruch 1, enthaltend einen Alkohol der Formel  $\text{R}'-\text{OH}$ , wobei  $\text{R}'$  eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen darstellt.
16. Emulsionen nach Anspruch 1, worin das Gewichtsverhältnis von Säure  $\text{R}-\text{COOH}$  : Alkohol  $\text{R}'-\text{OH}$  1 : 1 bis 1 : 4 beträgt.
- 45 17. Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen, nicht sedimentierenden Emulsionen, enthaltend Antioxidantien (A), (B) oder/und (C) sowie Wasser, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Antioxidantien mit einem Tensid der Formel  $\text{R}-\text{COOY}$ , einem Alkohol der Formel  $\text{R}'-\text{OH}$  und Wasser erhitzt und vermischt werden und gegebenenfalls weiteres Wasser zur Einstellung der gewünschten Konzentration zugegeben wird, wobei die allgemeinen Symbole wie in Anspruch 1 definiert sind.
- 50 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Antioxidantien mit einer Säure der Formel  $\text{R}-\text{COOH}$  und einem Alkohol der Formel  $\text{R}'-\text{OH}$  erhitzt und vermischt werden und anschliessend die Zugabe einer wässrigen Lösung wenigstens eines Alkalimetallhydroxides, eines Alkalimetallbicarbonates oder eines Alkalimetallcarbonates zur Mischung erfolgt, wobei 1-20 Gew.-% des zur Herstellung der Emulsion erforderlichen Wassers als Lösungsmittel für die genannte Alkalimetallverbindung angewendet werden und die Alkalimetallverbindung in etwa äquivalenten Mengen, bezogen auf die Säure, eingesetzt wird, und anschliessend das restliche Wasser zur Einstellung der Konzentration der Emulsion zugegeben wird.
- 55

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Antioxidantien in flüssiger Form bzw. durch Erwärmen verflüssigter Form zugegeben werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |  |   | EP 91810030.6   |
|---|--|---|---|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)                         |
| P, X, Y   | DERWENT ACCESSION NO.<br>90-364 547, Questel Tele-<br>systems (WPIL)<br>DERWENT PUBLICATIONS LTD.,<br>London<br>* Abstract *<br>& JP-A-02-261 839 (CIBA-<br>GEIGY AG) 24-10-1990<br>-- | 1-19                                      | C 08 K 5/00<br>C 09 K 15/32                                     |
| Y   | EP - A2 - 0 330 256<br>(ENICHEM SYNTHESIS SPA)<br>* Seite 2, Zeile 27 - Seite<br>3, Zeile 22; Beispiele; An-<br>sprüche *<br>--  | 1-16                                      |   |
| A   | EP - A2 - 0 333 643<br>(CIBA-GEIGY AG)<br>* Seite 2, Zeile 37 - Seite<br>9, Zeile 30; Ansprüche *<br>--  | 1-16                                      |   |
| D, A  | US - A - 3 962 123<br>(DI BATTISTA et al.)<br>* Spalte 3, Zeilen 3-21; Bei-<br>spiele; Ansprüche *<br>----   | 1-16                                      | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl.)<br><br>C 08 K<br>C 09 K |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.  |  |   |   |
| Recherchenort<br>WIEN   |  | Abschlußdatum der Recherche<br>29-04-1991 | Prüfer<br>TENGLER   |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : nichtschrittliche Offenbarung<br/>P : Zwischenliteratur<br/>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br/><br/>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> |  |   |   |

